

Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维的静电纺丝法 制备、表征及其磁性能

向 军^{1,2}, 褚艳秋¹, 周广振¹, 郭银涛¹, 沈湘黔²

(1. 江苏科技大学 数理学院, 镇江 212003;

2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术成功制备直径为 150~400 nm 的 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体纳米纤维, 并利用 TG-DTA、XRD、FTIR、FESEM、TEM 和 VSM 对样品进行表征。结果表明: 前驱体纤维经 450 °C 焙烧后可基本形成纯相晶态的目标产物 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维; 随着焙烧温度的升高, 纤维直径逐渐减小, 晶粒尺寸逐渐增大, 纤维表面粗糙度加强, 其微观形貌由多孔结构向项链状结构转变; 所制得的 Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维的饱和磁化强度由 450 °C 时的 35.8 A·m²/kg 单调增加到 1 000 °C 时的 80.2 A·m²/kg, 而矫顽力呈现先增大后减小的趋势, 在 550 °C 附近时达到最大值, 意味着其单畴临界尺寸约为 30 nm, 且发现在单畴尺寸范围内, 矫顽力与平均晶粒尺寸的 0.7 次方成正比, 与随机各向异性模型所预测的结果基本吻合。此外, 低温(77 K)磁测量显示, 与室温相比, 样品的矫顽力和剩余磁化强度均大幅提高, 但饱和磁化强度明显下降。

关键词: Co-Ni 铁氧体; 纳米纤维; 静电纺丝; 磁性能

中图分类号: TQ 343+41; O 482.5

文献标志码: A

Electrospinning fabrication, characterization and magnetic properties of Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers

XIANG Jun^{1,2}, CHU Yan-qiu¹, ZHOU Guang-zhen¹, GUO Yin-tao¹, SHEN Xiang-qian²

(1. School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers with diameter of 150–400 nm were fabricated by sol-gel method combined with electrospinning technology. The as-prepared fiber samples were characterized by means of TG-DTA, XRD, FTIR, FESEM, TEM and VSM techniques. The results show that the pure resultant products with spinel structure are basically formed after calcining the precursor fibers at 450 °C for 2 h. With the increase of the calcination temperature, the fiber diameters decrease and the mean size (D) of Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ grains within the fibers gradually increase. As a result, the fiber surface morphology gradually transforms from a porous structure to a necklace-like structure. The saturation magnetizations (M_s) of the obtained Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers monotonously increase from 35.8 A·m²/kg at 450 °C to 80.2 A·m²/kg at 1 000 °C while the corresponding coercivities (H_c) initially increase and then decrease, and reaches the maximum value at about 550 °C, which indicates that the single-domain critical size of Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ in the form of nanofibers is around 30 nm. H_c of the nanofibers varies as $D^{0.71}$ in a D range below the single-domain critical size, which is in good agreement with the result predicted on the basis of the random anisotropy model. In addition, the magnetic properties measured at low temperature (77 K) show the substantial enhancements in both coercivity and remanent magnetization and a relatively obvious reduction in saturation magnetization compared to the corresponding room-temperature values.

Key words: Co-Ni ferrite; nanofibers; electrospinning; magnetic properties

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674048); 江苏省普通高校研究生科研创新计划资助项目(CX09B-192Z); 江苏省青蓝工程资助项目; 江苏科技大学青年骨干教师支持计划资助项目

收稿日期: 2010-08-31; **修订日期:** 2011-01-24

通信作者: 向 军, 副教授, 博士; 电话: 15952808679; E-mail: junx93@sina.com

随着纳米科学技术的快速发展, 纳米铁氧体材料的合成、性能及其应用已成为当前材料、物理、化学等学科的研究热点之一。纳米铁氧体具有独特的微结构和磁性能, 是一类性能较为优越的磁性材料, 已广泛应用于信息电子、磁存储、磁流体、磁制冷、催化剂、生物医学、电磁器件、抗电磁干扰以及电磁波吸收等领域^[1-2]。 CoFe_2O_4 是一种尖晶石型硬磁材料, 具有较高的饱和磁化强度、磁晶各向异性和矫顽力以及良好的化学稳定性、生物相容性、磁弹性和磁光性能等优点, 在磁性靶向药物载体、高密度信息存储、磁性静态波器件、声表面波换能器和低损耗磁芯材料等诸多方面有着重要的应用价值^[3-6]。然而, 由于 CoFe_2O_4 具有较大的正的磁晶各向异性常数 $K_1(3.8 \times 10^5 \text{ J/cm}^3)$, 不利于其获得较高的起始磁导率, 这在一定程度限制此类材料的应用。为了满足不同应用的需要, 对单元铁氧体进行掺杂改性即通过离子替代形成多元铁氧体以调控其电、磁性能已成为当前铁氧体材料研究的一个重要工作。 NiFe_2O_4 是一种具有低矫顽力和饱和磁化强度以及良好高频电磁特性的软磁材料, 其磁晶各向异性常数 K_1 较小且为负值 ($-6.7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$)。因此, 让 Ni^{2+} 部分取代 Co^{2+} , 可以有效地对 CoFe_2O_4 的磁晶各向异性常数 K_1 、磁致伸缩系数 λ 、复介电常数 ϵ 、复磁导率 μ 、矫顽力 H_c 和饱和磁化强度 M_s 等电、磁参数进行调控, 从而可以获得具有优良电磁性能的尖晶石型钴镍(Co-Ni)复合铁氧体。目前, 人们已采用溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法、回流法、溶胶凝胶燃烧法、喷雾热解法、旋转喷镀法和微波诱导燃烧合成等技术制备出纳米晶 Co-Ni 铁氧体粉体^[7-13]和薄膜^[14-15]。但至今尚未见有关 Co-Ni 铁氧体一维或准一维纳米结构材料方面的研究报道。

近十年来, 一维或准一维磁性结构材料如纳米线、纳米管、纳米带、纳米纤维等备受关注, 由于它们具有较高的长径比、比表面积和形状各向异性等特征, 表现出不同于相应颗粒和基材的物理和化学性能, 使它们在超高密度数据存储、磁传感器、纳电子器件、自旋电子器件、生物医学以及电磁波吸收等领域都展现出诱人的应用前景^[16-19]。静电纺丝技术始于 20 世纪 30 年代, 起初只是用来制备一些聚合物纤维, 直到最近十年来, 该技术才被应用于无机物一维纳米结构材料的制备上^[20-22]。静电纺丝技术现已被认为是制备无机物微纳米纤维最简单和实用的方法之一。最近, 采用该技术成功地合成了一些尖晶石型铁氧体纳米纤维或纳米带^[17-18, 23-26]。本文作者以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为络合剂, 与相应的金属硝酸盐反应制得前驱体

溶液, 用静电纺丝法制备 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维, 并利用多种先进技术手段对合成样品的结构、微观形貌和磁性能进行表征。

1 实验

1.1 纤维制备

采用溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术制备尖晶石型 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维, 其制备过程主要由前驱体溶液配制、电纺丝和热处理 3 个部分构成。先称取 0.808 5 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分析纯, Aldrich, 平均相对分子质量为 1 300 000) 溶于 9.318 3 g 无水乙醇和 2 g 去离子水所组成的混合溶剂中, 并在室温下磁力搅拌约 1 h 使 PVP 完全溶解。然后再按各金属元素 $n(\text{Co}):n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=1:1:4$ 称取 0.181 9 g 硝酸钴、0.155 3 g 硝酸镍和 1.01 g 硝酸铁(均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产)加入到上述 PVP 溶液中, 经继续磁力搅拌约 10~15 h 后制得成分均匀的前驱体溶液, 其中金属盐的浓度为 10%(质量分数), PVP 浓度为 6%(质量分数)。

将所得前驱体溶液倒入带有不锈钢针头(外径 0.8 mm)的塑料注射器中, 并安装在微量注射泵(TS-1B/ W0109-1B, 保定兰格恒流泵有限公司)上, 不锈钢针头与高压电源(RR30-5P/DDPM/220, GAMMA)的正极相连, 铝箔作为接受器与高压电源的负极相连(负极接地)。在溶液供给速率为 0.5 mL/h, 接受距离为 15 cm, 电压为 15 kV 的条件下进行静电纺丝。最后将铝箔上收集到的呈无序排列的前驱体纤维干燥后置于程控电炉中, 分别在 450、550、600、650、700、800 和 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 2 h 以制得目标产物 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维, 升降温速率均为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 纤维表征

利用 DTG-60H 型差热-热重(TG-DTA)同步分析仪研究前驱体纤维的热分解过程, 温度范围为室温至 900 $^{\circ}\text{C}$, 空气氛围, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。使用 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析前驱体纤维的相转化过程及目标纳米纤维的晶体结构, X 射线源为 Cu 靶($\lambda=0.154\ 06 \text{ nm}$), 扫描速度为 6 ($^{\circ}$)/min, 扫描范围为 15 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ (2θ)。采用 JSM-7001F 型场发射扫描电镜(FE-SEM)和 JEM-2100 型透射电镜(TEM)观察所制备的前驱体及焙烧纳米纤维的形貌及微观结构。使用 Nicolet 380 型傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪测试样品

的红外光谱,采用 KBr 压片,波数范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。利用 HH-15 型振动样品磁强计(VSM)测试纤维样品在室温和低温(液氮, 77 K)下的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 所示为 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$ 前驱体纤维的 TG-DTA 曲线。从图 1 中可以看出,DTA 曲线在室温至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 之间有一个小的吸热峰,对应的 TG 曲线出现约 10.5% 的质量损失,这是由于前驱体纤维中残留溶剂以及吸附的少量自由水的挥发造成的。在 $140\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内,DTA 曲线上出现了两个放热峰,对应的 TG 曲线上有两个质量损失台阶,质量损失共计为 70.5%。在峰温 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 处所观察到的宽而强的放热峰主要是前驱体纤维中金属盐分解、PVP 碳化分解以及碳氧化共同作用所致,由于上述反应过程交织在一起,致使上述反应过程带来的质量损失叠加在一起,从而出现了一个较大的质量损失台阶^[27];在 $362\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现的小的放热峰可能是纤维中残余金属盐和有机物的进一步氧化分解造成的; $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,TG 和 DTA 曲线都趋于平稳,说明此时前驱体纤维的热分解过程已趋于完全,剩余的为纯的无机氧化物,预示着尖晶石 CoNi 铁氧体相可能开始形成。

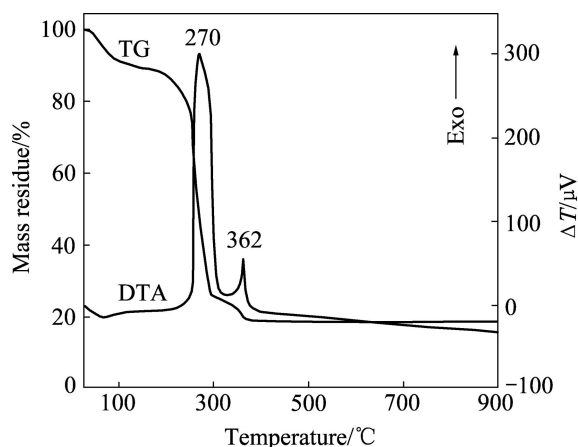


图 1 前驱体纤维的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of precursor fibers

2.2 XRD 分析

图 2 所示为前驱体纤维及其在不同温度下焙烧 2 h 所得产物的 XRD 谱。由图 2 可见,焙烧前前驱体纤维呈无定形结构,在 $2\theta = 22^\circ$ 附近出现的一个宽化的衍射峰为 PVP 的半晶化峰。随着焙烧温度的升高,

前驱体纤维中的金属盐和有机物逐渐分解,其结构由非晶态逐渐向晶态转变;经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后,可以观察到明显的衍射峰,且所有衍射峰都可按立方尖晶石结构进行指标化,无其它杂相出现,说明已基本形成晶态的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维。但此时各衍射峰的强度相对较弱,峰形较宽,说明该温度下合成产物的结晶程度不高、晶粒尺寸还比较小。随着焙烧温度的进一步升高,可以看到各衍射峰的强度逐渐增加,峰宽变小,峰形越趋尖锐,意味着纤维的晶化程度以及晶格完整性都在提高,晶粒尺寸也在增大,能够得到发育更为完好的晶态目标产物。根据主峰(311)晶面的衍射数据,利用 Scherrer 公式估算各焙烧纤维样品的平均晶粒尺寸:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: λ 为入射 X 射线的波长($1.5406\text{ \AA}$); β 和 θ 分别为该衍射峰的半高宽和布拉格角,所得结果列于表 1 中。由表 1 可以看出,随着焙烧温度的升高,所制备的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的平均晶粒尺寸由 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 11.7 nm 单调增大到 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 100 nm 以上。

2.3 FTIR 分析

图 3 所示为前驱体纤维及其在不同温度下焙烧产物的 FTIR 谱。从图 3 中可以看出,对于前驱体纤维,其谱中出现的吸收峰主要是 PVP、结晶水或自由水以及无机盐中的 C—H、C—C、C—O、O—H 和 N—O 键的弯曲或伸缩振动吸收峰^[28]。经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后,有机物的吸收谱带基本消失,同时在低波段 595 cm^{-1} 附

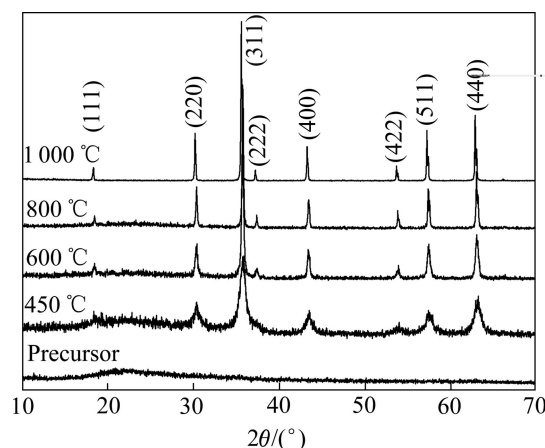


图 2 不同焙烧温度下所得纤维样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of fiber samples obtained at different calcination temperatures

表 1 不同温度下制得的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的平均晶粒尺寸及其磁性能参数

Table 1 Average crystallite size (D) and magnetic parameters (H_c and M_s) of prepared $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers calcined at different temperatures

Temperature/ °C	D / nm	H_c / ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	M_s / ($\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)
450	11.7	38.7	35.8
500	20.8	62.3	51.4
550	28.0	72.1	64.5
600	33.2	68.6	69.4
700	42.6	59.8	73.8
800	63.3	46.5	77.4
1 000	>100	29.6	80.2

近出现了新的吸收峰, 对应于尖晶石铁氧体四面体位金属与氧(M—O)键的特征吸收峰^[29], 说明在该温度下, 前驱体纤维已基本晶化, 纯相目标产物 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维已基本形成。这与前面 TG-DTA 和 XRD 的分析结果基本一致。谱上 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处出现的一个强度较弱的吸收峰为纤维中残留硝酸根(NO_3^-)的非对称伸缩振动吸收峰^[30], 此峰在 600 和 800 °C 焙烧的纤维样品中都已消失(见谱线 c 和 d), 表明经更高温度焙烧可以消除残留的硝酸根离子等杂质, 提高样品的纯度。此外, 由图可见, 所有经高温焙烧制得的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维都在 $3\,450$ 和 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 附近观察到可分别归属为水分子 OH 基团的伸缩振动和弯曲振动引起的吸收带, 这主要与纳米纤维具有高的比表面积, 对空气中的水等气体具有较强的吸附作用有关。

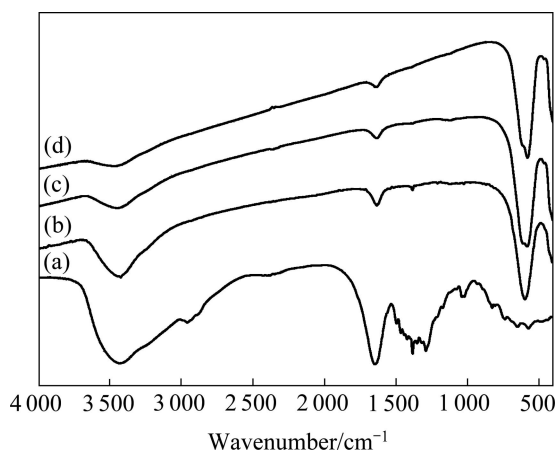


图 3 纤维样品的 FTIR 谱

Fig.3 FTIR spectra of fiber samples calcined at different temperatures: (a) Precursor fibers; (b) 450 °C; (c) 600 °C; (d) 800 °C

2.4 SEM 和 EDS 分析

图 4 所示为前驱体纤维及其在不同温度下焙烧 2 h 所得产物的 SEM 像和 EDS 谱。从图 4(a)~(e)可以看出, 焙烧温度对纤维的形貌有非常大的影响, 随着焙烧温度的升高, 纤维直径逐渐减小, 且趋于均匀化, 分布较为集中, 纤维表面变得越发粗糙。前驱体纤维由于其无定性特征, 其表面较为光滑, 轴向也较为均匀, 纤维直径分布较宽, 约在 $500\sim2\,000\text{ nm}$ 之间。由图 4(b)可见, 经 450 °C 焙烧后, 随着 PVP 和金属盐的分解、纤维的晶化以及 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体晶粒的形成, 纤维直径大幅减小, 约在 $200\sim400\text{ nm}$ 之间, 纤维表面也稍显粗糙, 清晰可见晶化之后所形成的细小的铁氧体纳米颗粒。由于有机物的燃烧挥发, 再加上此时纤维中生成的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体晶粒较为细小, 纤维表面还存在许多孔洞, 整个纤维似乎呈现出一种多孔结构。随着焙烧温度的进一步升高(见图 4(c)和(d)), 纤维直径又有所减小, 由于铁氧体晶粒的长大, 纤维表面的孔洞明显减少, 致密度逐渐提高, 此时样品的纤维状结构仍保持较为完好, 其轴向也比较均匀。但当焙烧温度升高到 1 000 °C 时, 由图 4(e)可见, 纤维形貌发生了明显的变化, 由于晶粒的过度长大, 许多纤维都呈现出一种项链状结构, 此时, 直径主要分布在 $150\sim300\text{ nm}$ 范围内。

为了进一步从实验上确认所制备的 Co-Ni 铁氧体纳米纤维的化学组成, 本研究对在 1 000 °C 焙烧生成的纤维样品进行能量色散谱分析(见图 4(f))。在其能量色散谱中, 观察到了金属元素 Fe、Co 和 Ni 的峰, 它们的摩尔分数分别为 30.43%、7.84% 和 8.17%, 这与目标产物 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的化学计量比及其原料配比都基本一致。

2.5 TEM 分析

利用 TEM 进一步考察所制备的纤维样品的微观结构。图 5 所示为 550 和 1 000 °C 焙烧合成的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的 TEM 像。从图 5(a)可以看出, 经 550 °C 焙烧制得的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维由许多较小的纳米颗粒聚集而成, 其平均尺寸约为 28.7 nm, 这与利用 XRD 数据估算的平均晶粒尺寸基本相当。由图 5(b)可见, 当焙烧温度提高到 1 000 °C 时, 组成纤维的颗粒尺寸已增大到 100 nm 以上, 所得纤维基本上由单个 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶粒沿轴向串联而成, 从而形成一种独特的项链状磁纳米结构。基于前面的分析结果可以发现, 不同的焙烧温度导致生成不同尺

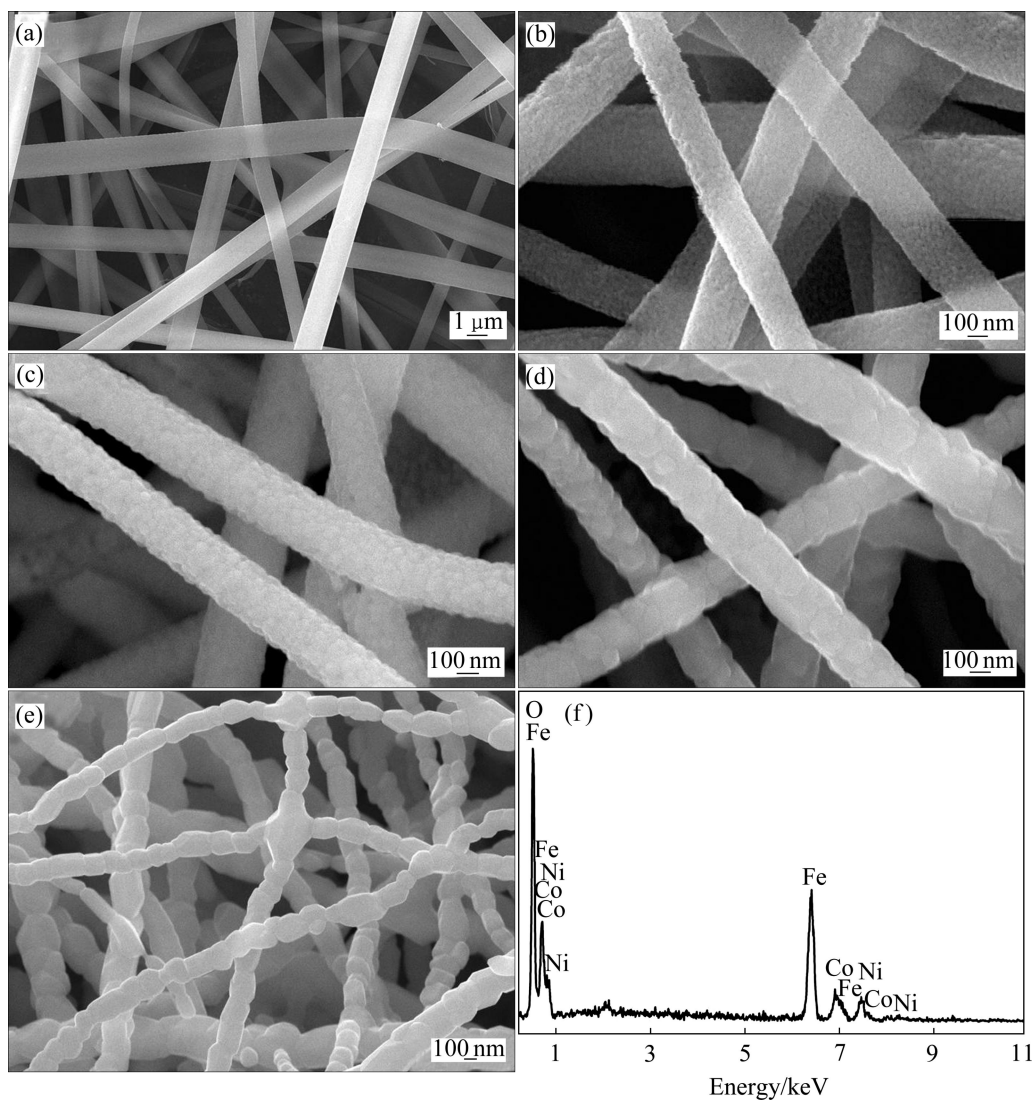


图 4 纤维样品的 SEM 像和 EDS 谱

Fig.4 SEM images and EDS spectrum of as-prepared fiber samples: (a) Precursor fiber; (b) 450 °C; (c) 600 °C; (d) 800 °C; (e) 1000 °C; (f) EDS spectrum in Fig.4(e)

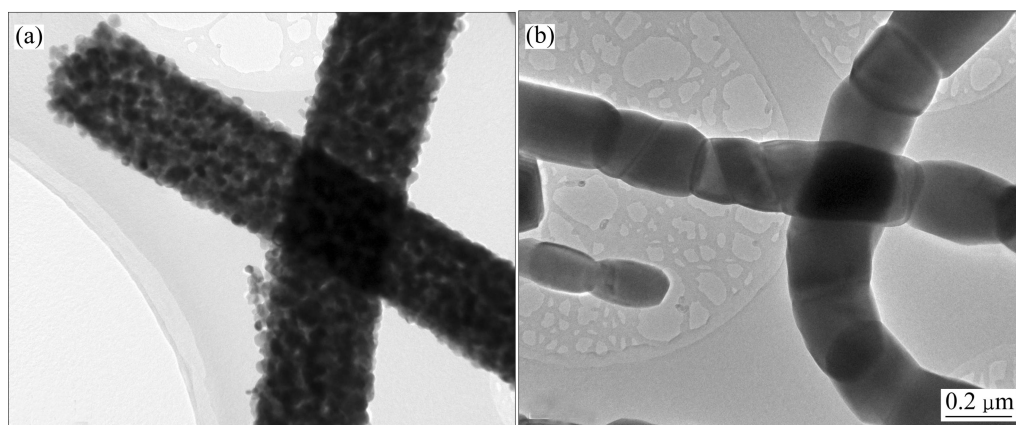


图 5 经 550 和 1000 °C 合成的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的典型 TEM 像

Fig.5 Typical TEM images of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers synthesized at 550 °C (a) and 1000 °C (b)

寸的纳米颗粒, 进而使纤维呈现出不同的微观结构及形貌。

2.6 磁性能分析

一个纳米颗粒组装体系的磁行为不但随着组成颗粒的形貌(尺寸和形状)而变化, 而且也强烈地受到颗粒间相互作用的影响^[17]。这种磁相互作用主要包括纳米颗粒间长程的偶极相互作用和纳米颗粒表面原子之间的短程交换耦合作用, 在决定系统的物理性能上处于一个重要的地位。图 6 所示为几个温度下焙烧合成的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维在室温磁滞回线。由图 6 可见, 在外场约为 970 kA/m 时, 所示纤维样品的磁化仍未达到饱和, 通过外延 $M-H$ 曲线使 $1/H$ 趋于零即与 M 轴的交点获得了样品的饱和磁化强度^[31], 各温度下所制备的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)列于前面表 1 中。从表 1 可以看出, 纤维的饱和磁化强度随焙烧温度的下降而减小, 由 1 000 °C 的 80.2 A·m²/kg 调减小到 450 °C 时的 35.8 A·m²/kg。这与纤维中 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶粒的尺寸随焙烧温度的变化趋势完全一致。 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维由相应的纳米颗粒组装而成, 因此, 它们的磁性能依赖于 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的性质以及它们之间的相互作用。大量研究表明^[9, 17, 32], 对于超细磁纳米颗粒可以看成是由一个具有铁磁排列的核和一个具有无序原子磁矩的壳所组成, 磁性纳米颗粒表面存在所谓的非共线性自旋结构、自旋玻璃状结构或磁死层, 它们能够阻碍颗粒内部即核的自旋沿外磁场方向排列。随着 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 颗粒尺寸的下降, 比表面积逐渐增大, 源自表面的贡献则显得更为突出, 从而导致相

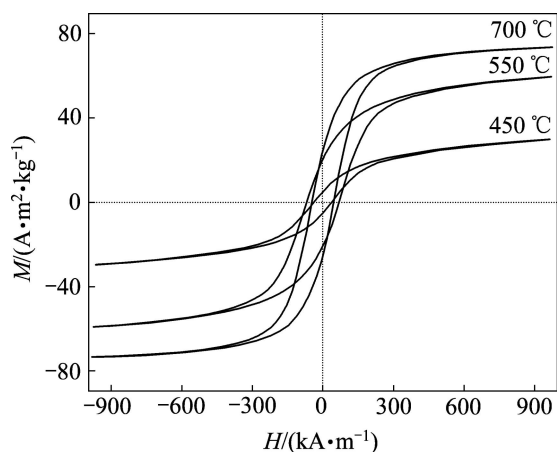


图 6 所制备的纤维样品的室温磁滞回线

Fig.6 Room-temperature hysteresis loops of as-prepared $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofiber samples

应的纳米纤维 M_s 的减小。样品的矫顽力随焙烧温度的变化行为明显不同于饱和磁化强度, 随焙烧温度的下降呈现出先增大后减小的趋势, 约在 550 °C 时达到最大值。此现象可能与纤维的磁畴结构转变有关^[25], 随着焙烧温度的下降, 纤维中 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 颗粒的尺寸逐渐减小, 其磁畴结构由多畴向单畴转变, 在转变点材料的矫顽力将达到最大值。通过对矫顽力数据进行拟合发现, 以纤维形式存在的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米结构的磁单畴临界尺寸可能在 30 nm 左右。

图 7 所示为 550 °C 焙烧制得的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维在室温(RT)和低温(77 K)下的磁滞回线。从图 7 中可以看出, 随着测试温度的下降, 矫顽力和剩余磁化强度均增大, 而饱和磁化强度减小。在室温时样品的饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力分别为 64.5 A·m²/kg, 17.9 A·m²/kg 和 72.1 kA/m, 而在 77 K 时它们分别为 44.6 A·m²/kg、33.4 A·m²/kg 和 618.2 kA/m。相似的现象在利用共沉淀法制备的 CoFe_2O_4 纳米颗粒体系中也观察到^[32]。由于在低温下有效能垒(主要包括各向异性能和塞曼能)与热能 $k_B T$ 的比值增大, 进而导致磁矩的转动阻力变大。因此, 在 77 K 时, 样品的饱和磁化强度低于室温值可能与低温下部分磁矩的冻结(即不能转动)有直接关系。

对于一个磁单畴纳米结构系统, 其矫顽力随温度(室温以下)的变化行为可以用下式来进行描述^[33]:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{K_E V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (2)$$

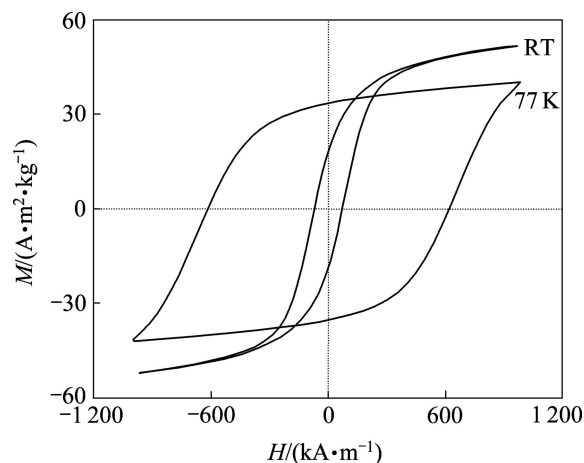


图 7 550 °C 焙烧制得的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维在室温和低温下的磁滞回线

Fig.7 Hysteresis loops at room temperature (RT) and low temperature (77 K) for prepared $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers calcined at 550 °C

式中: $H_c(0)$ 是单畴粒子在绝对零度时的矫顽力,

$$H_c(0) = 0.96 \frac{K_E}{M_s} \quad (3)$$

式中: k_B 是波尔兹曼常数; T 是绝对温度; K_E 是有效磁各向异性常数; V 是粒子体积。

从式(2)可以看出, 矫顽力随温度的下降而增大。在低温下, 由于热扰动对磁偶极子转动的影响减弱, 结果需要一个更大的能量或更高的磁场来改变纤维中这些呈定向排列的偶极子的磁化方向, 从而导致宏观上表现出一个更大的矫顽力^[34]。

为了探讨在单畴范围内纤维的矫顽力(H_c)与其平均晶粒尺寸(D)的具体变化关系, 对 550 °C 以下焙烧合成的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的相关数据进行了拟合分析(如图 8 所示)。发现在单畴范围内, H_c 与 $D^{0.7}$ 成正比, 即 $H_c \propto D^{0.7}$ 。对于磁纳米结构系统, 有效交换耦合长度 L_{ex} 的增大将导致其随机磁晶各向异性的下降, 考虑到 L_{ex} 不能超过实际样品的尺寸, 则纳米结构材料的维度可能也是决定其矫顽力大小的一个重要参数。根据随机各向异性模型, 磁性材料的有效各向异性常数 $\langle K \rangle$ 与其维度 m 之间满足如下关系^[35]:

$$\langle K \rangle \approx K_c \left[\frac{D}{\sqrt{A/K_c}} \right]^{\frac{2m}{4-m}} \quad (4)$$

式中: K_c 是材料的磁晶各向异性常数; A 是交换劲度系数。

式(4)表明, 在单畴范围内对于具有一维($m=1$)纳米结构的磁性材料, 其矫顽力将随其晶粒尺寸的 $2/3$

次方变化, 即 $H_c \propto D^{2/3}$ 。对于本研究所制备的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维来说, 在单畴临界尺寸以下, 矫顽力随平均晶粒尺寸的变化较好地符合理论所预测的结果。这一方面充分说明可以利用随机各向异性来理解呈单磁畴结构的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维在室温下的磁化与反磁化行为, 另一方面也清楚地反映出磁性材料的维度确实对其性能有着显著的影响。

3 结论

1) 采用静电纺丝技术成功制备尖晶石型 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维。发现焙烧温度对纳米纤维的微观结构及形貌有着重要的影响。随着焙烧温度的升高, 前驱体纤维由无定形态逐渐向晶态转变, 在 450 °C 焙烧时, 纯相晶态的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维基本形成。由于纤维中有机物和无机盐的分解以及铁氧体晶粒形成和长大, 经高温焙烧后, 纤维直径逐渐减小, 表面变得更为粗糙和致密, 其微观形貌逐渐向项链状结构转变。经 1 000 °C 焙烧 2 h 所制得的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维大都呈项链状结构, 其直径约在 150~300 nm 之间。

2) 随焙烧温度的升高, 所制备的 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的饱和磁化强度逐渐增大, 而矫顽力呈现先增大后减小的趋势, 在 550 °C 附近达到最大值。 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的单畴临界尺寸约为 30 nm, 在单畴范围内, 矫顽力(H_c)与平均晶粒尺寸(D)的 0.7 次方成正比, 较好地符合随机各向异性模型所预测的结果。

3) 在低温下, 由于热扰动影响的减弱和部分磁矩的冻结, 纤维的矫顽力和剩余磁化强度相对于室温均有大幅提高, 饱和磁化强度出现一定程度的下降。

REFERENCES

- [1] 张伯军, 华 杰, 刘 梅, 徐仕翀, 冯 明, 李海波. 纳米复合材料 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 的显微结构和磁性[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(3): 292-295.
ZHANG Bo-jun, HUA Jie, LIU Mei, XU Shi-chong, FENG Ming, LI Hai-bo. Microstructures and magnetic properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanocomposites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(3): 292-295.
- [2] PANKHURST Q A, THANH N K T, JONES S K, DOBSON J. Progress in application of magnetic nano-particles in biomedicine[J]. J Phys D: Appl Phys, 2009, 42: 22401.

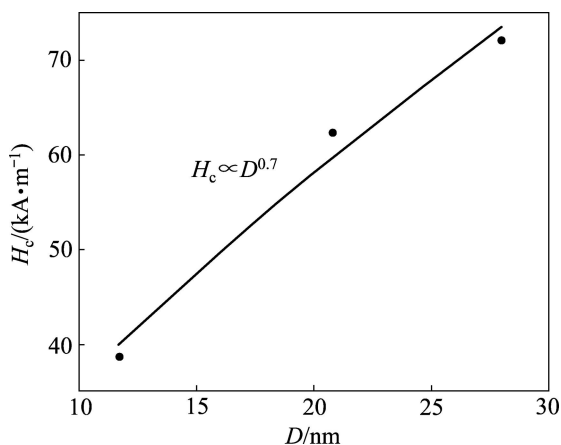


图 8 单畴临界尺寸以下 H_c 随 D 的变化

Fig.8 Variation of H_c with D as D below single-domain critical size for $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers

- [3] MATHE V L, KAMBLE R B. Anomalies in electrical and dielectric properties of nanocrystalline Ni-Co spinel ferrite[J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 2160–2165.
- [4] 刘 银, 丘 泰, 沈春英, 杨 建. 纳米晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的制备及 Ni^{2+} 对其磁性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(2): 160–163.
- LIU Yin, QIU Tai, SHEN Chun-ying, YANG Jian. Preparation of nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite and effect of Ni^{2+} on its magnetic properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(2): 160–163.
- [5] SONG Q, ZHANG Z J. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6164–6168.
- [6] KIM D H, NIKLES D E, JOHNSON D T, BRAZEL C S. Heat generation of aqueously dispersed CoFe_2O_4 nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia[J]. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320: 2390–2396.
- [7] NIU Z P, WANG Y, LI F S. Magnetic properties of nanocrystalline Co-Ni ferrite[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41: 5726–5730.
- [8] GUL I H, AMIN F, ABBASI A Z, ANIS-UR-REHMAN M, MAQSOOD A. Physical and magnetic characterization of co-precipitated nanosize Co-Ni ferrites[J]. *Scripta Mater*, 2007, 56: 497–500.
- [9] MAAZ K, KHALID W, MUMTAZ A, HASANAIN S K, LIU J, DUAN J L. Magnetic characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles prepared by co-precipitation route[J]. *Physica E*, 2009, 41: 593–599.
- [10] KASAPOGLU N, BIRSÖZ B, BAYKAL A, KÖSEGLU Y, TOPRAK M S. Synthesis and magnetic properties of octahedral ferrite $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystals[J]. *Cent Eur J Chem*, 2007, 5: 570–580.
- [11] JIANG J. A facile method to the $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystalline via a refluxing route in ethylene glycol[J]. *Mater Lett*, 2007, 61: 3239–3242.
- [12] SHOBANA M K, RAJENDRAN V, JEYASUBRAMANIAN K, KUMAR N S. Preparation and characterisation of NiCo ferrite nanoparticles[J]. *Mater Lett*, 2007, 61: 2616–2619.
- [13] SINGHAL S, SINGH J, BARTHWAL S K, CHANDRA K. Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)[J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 3183–3189.
- [14] ZHANG F, KITAMOTO Y, ABE M, NAOE M. Effect of Ni addition into Co ferrite thin films for perpendicular recording media[J]. *J Appl Phys*, 2000, 87: 6881–6883.
- [15] BAYRAKDAR H, ESMER K. Dielectric characterization of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystals thin film over a broad frequency range (1 MHz–3 GHz)[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107: 044102.
- [16] ALLWOOD D A, XIONG G, COOKE M D, FAULKNER C C, ATKINSON D, VERNIER N, COWBURN R P. Submicrometer ferromagnetic not gate and shift register[J]. *Science*, 2002, 296: 2003–2006.
- [17] WANG Z L, LIU X J, LV M F, CHAI P, LIU Y, ZHOU X F, MENG J. Preparation of one-dimensional CoFe_2O_4 nanostructures and their magnetic properties[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 15171–15175.
- [18] LI D, HERRICKS T, XIA Y N. Magnetic nanofibers of nickel ferrite prepared by electrospinning[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 4586–4588.
- [19] 彭伟才, 陈康华, 李晶儒, 黄兰萍. 随机分布 Fe 纳米线复合材料的吸波性能[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(2): 288–294.
- PENG Wei-cai, CHEN Kang-hua, LI Jing-lei, HUANG Lan-ping. Microwave absorbing properties of iron nanowire composites distributed randomly[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(2): 288–294.
- [20] LI D, MCCANN J T, XIA Y N. Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 1861–1869.
- [21] RAMASESHAN R, SUNDARRAJAN S, JOSE R, RAMAKRISHNA S. Nanostructured ceramics by electrospinning[J]. *J Appl Phys*, 2007, 102: 111101.
- [22] TAN S T, HUANG X W, WU B L. Some fascinating phenomena in electrospinning processes and applications of electrospun nanofibers[J]. *Polym Int*, 2007, 56: 1330–1339.
- [23] JU Y W, PARK J H, JUNG H R, CHO S J, LEE W J. Electrospun MnFe_2O_4 nanofibers: Preparation and morphology [J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68: 1704–1709.
- [24] MAENSIRI S, SANGMANEE M, WIENG-MOON A. Magnesium ferrite (MgFe_2O_4) nanostructures fabricated by electrospinning[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2009, 4: 221–228.
- [25] XIANG J, SHEN X Q, SONG F Z, LIU M Q. Fabrication and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers by electrospinning[J]. *Chin Phys B*, 2009, 18: 4960–4965.
- [26] XIANG J, SHEN X Q, SONG F Z, LIU M Q. One-dimensional NiCuZn ferrite nanostructures: Fabrication, structure, and magnetic properties[J]. *J Solid State Chem*, 2010, 183(6): 1239–1244.
- [27] 向 军, 宋福展, 沈湘黔, 褚艳秋. 一维 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合纳米结构的制备及其磁性能[J]. *物理学报*, 2010, 59(7): 4794–4801.
- XIANG Jun, SONG Fu-zhan, SHEN Xiang-qian, CHU Yan-qiu. Preparation of one-dimensional $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composite nanostructures and their magnetic properties[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(7): 4794–4801.
- [28] 王进贤, 张 贺, 董相廷, 刘桂霞. $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ 同轴纳米电缆的静电纺丝技术制备与表征[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(1): 29–34.
- WANG Jin-xian, ZHANG He, DONG Xiang-ting, LIU Gui-xia.

- ZnO@SiO₂ coaxial nanocable: preparation via electrospinning and characterization[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(1): 29–34.
- [29] PRIYADHARSINI P, PRADEEP A, SAMBASIVA RAO P, CHANDRASEKARAN G. Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni-Zn ferrites[J]. Mater Chem Phys, 2009, 116: 207–213.
- [30] YAN H W, ZHANG K, BLANFORD C F, FRANCIS L F, STEIN A. In vitro hydroxycarbonate apatite mineralization of CaO-SiO₂ sol-gel glasses with a three-dimensionally ordered macroporous structure[J]. Chem Mater, 2001, 13(4): 1374–1382.
- [31] DOLIA S N, PRASAD A S, DHAWAN M S, SHARMA M P, CHANDER S. Magnetic behaviour of nanocrystalline Ni_{0.5}Cu_{0.5}Fe₂O₄ spinel ferrite[J]. Hyperfine Interact, 2008, 184: 75–81.
- [32] MUMTAZ A, MAAZ K, JANJUA B, HASANAIN S K, BERTINO M F. Exchange bias and vertical shift in CoFe₂O₄ nanoparticles[J]. J Magn Magn Mater, 2007, 313: 266–272.
- [33] 王九经, 郁黎明, 曹世勋, 张金仓. 镍锌铁氧体薄膜的显微结构和低温磁性[J]. 功能材料, 2005, 36(12): 1855–1858.
- WANG Jiu-jing, YU Li-ming, CAO Shi-xun, ZHANG Jin-cang. Microstructure and low temperature magnetic properties of NiZn-ferrite film[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(12): 1855–1858.
- [34] WU H, ZHANG R, LIU X X, LIN D D, PAN W. Electrospinning of Fe, Co, and Ni nanofibers: Synthesis, assembly, and magnetic properties[J]. Chem Mater, 2007, 19: 3506–3511.
- [35] SELLMYER, D J, LIU Y, SHINDO, D. Handbook of advanced magnetic materials (Vol. 1) Advanced magnetic materials: Nanostructural effects[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005: 354.

(编辑 李艳红)